

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 8 月 14 日 (14.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/066523 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 33/037
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01083
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 3 日 (03.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-026759 2002 年 2 月 4 日 (04.02.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒545-8522 大阪府 大阪市 阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤原 弘康 (FUJIWARA, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒606-0802 京都府 京都市

左京区下鴨宮崎町 1 5 4 下加茂ハウス 2-D 号 Kyoto (JP). 大塚 良達 (OTSUKA, Ryotatsu) [JP/JP]; 〒586-0044 大阪府 河内長野市 美加の台 1 丁目 2 9 番 4 号 Osaka (JP). 和田 健司 (WADA, Kenji) [JP/JP]; 〒665-0815 兵庫県 宝塚市 山本丸橋 2 丁目 2 1 番 2-1 0 1 Hyogo (JP). 福山 稔章 (FUKUYAMA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒631-0846 奈良県 奈良市 平松 3 丁目 2 4 番 2 3 号 Nara (JP).

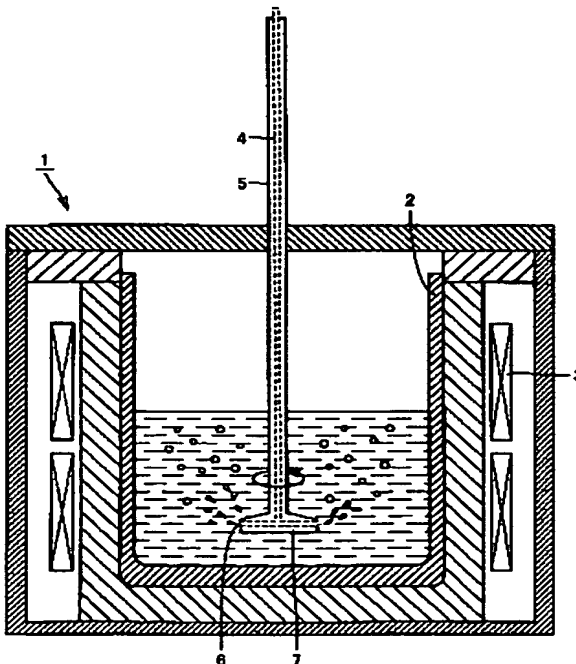
(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府 大阪市 北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SILICON PURIFYING METHOD, SLAG FOR PURIFYING SILICON, AND PURIFIED SILICON

(54) 発明の名称: シリコンの精製方法、シリコン精製用スラグおよび精製されたシリコン



(57) Abstract: A method for producing silicon of about 6N purity used for a solar cell efficiently and inexpensively. Raw silicon containing boron and slag are fused. The fused silicon is stirred by rotating the shaft (5) by a rotation drive mechanism. The fused slag is dispersed in the fused silicon, and thereby boron removal reaction is promoted. It is more effective to use a slag containing 45 mass% or more of silicon oxide and blowing a gas mixed with water vapor as a treating gas into the fused silicon.

[続葉有]



WO 03/066523 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、太陽電池用として用いられる純度 6 N 程度のシリコンを効率よく、かつ安価に製造できる方法を提供することを主要な目的とする。このため、本発明では、ボロンを含有した原料シリコンとスラグを熔融し、回転駆動機構により軸 (5) を回転させて、熔融シリコンを攪拌する。熔融シリコン中に熔融スラグが分散されることで、ボロン除去反応が促進する。酸化ケイ素を 45 質量%以上含むスラグを使用し、あるいは水蒸気を混合したガスを処理ガスとして熔融シリコン中に吹き込むと、一層効果的である。

明細書

シリコンの精製方法、シリコン精製用スラグ
および精製されたシリコン

5

技術分野

本発明は、一般にシリコンの精製方法に関するものであり、より特定のには、太陽電池用シリコン原料の製造方法に関する。

10 背景技術

鉄、アルミニウム、銅、シリコンなどの金属元素は、一般的には単体で自然界に存在することは非常に稀であり、大部分が酸化物などの化合物として存在している。そのため、構造材料や導電性材料、あるいは半導体材料といった用途に、それら金属元素を用いるには、多くの場合、酸化物などを還元して金属元素単体の形態とする必要がある。

15

また、酸化物などを還元したままでは、前述した用途に用いるには、所望する金属元素単体以外の不純物量が適切でないことが多く、不純物量を調整し、多くの場合は低減することが一般的に行なわれる。このような不純物を低減する工程を精製という。

20

精製とは、不純物を別の形態として金属元素単体から取出すことであり、母体となる金属、または不純物元素の物理化学的特性に応じて、適切な物理化学的手法を施すことで、その目的を達成する。たとえば、構造用材料として最も一般的に用いられている鉄鋼材料を例にとると、靱性を著しく損なう不純物であるリン、硫黄などは、高炉から取出した銑鉄にスラグと呼ばれる熔融酸化物を接触させて、スラグ中にそれらの不純物を取込むことで、銑鉄中のリンおよび硫黄の含有量を低減している。

25

また、鉄鋼材料の機械強度を基本的に決定する不純物元素である炭素については、溶鋼中に酸素ガスを吹き込み、溶鋼中の炭素を酸化して二酸化炭素ガスとして排出することで、鋼中の炭素量の調整を行なっている。

また、一般的な電線材料の1つである銅の場合には、平衡状態における固体金属中での不純物濃度と熔融金属中でのそれとの比、いわゆる不純物の偏析係数が一般的に小さいことを利用して、平衡状態に近くなるような遅い速度で凝固させることで、固体銅中の不純物濃度を低減する、いわゆる一方向凝固法により高純度化を行ない、低い電気抵抗値を有する電線材料としている。

半導体材料として最も一般的に用いられているシリコンの場合は、珪石を還元して得られる純度98%以上の金属シリコンを、シラン(SiH_4)あるいはトリクロロシラン(SiHCl_3)といったガスに変換し、さらにそれらのガスをベルジャ炉内で水素還元することで、純度11Nの多結晶シリコンを得ている。

このようにして得られた多結晶シリコンを単結晶成長させることで、LSIなどの電子デバイス向けに用いられるシリコンウェハとしている。電子デバイスに用いる要求を満たすためには、非常に複雑な製造工程および厳格な製造工程管理が必要とされるため、その製造コストは必然的に高くならざるを得ない。

一方、化石燃料資源の枯渇や地球温暖化といったエネルギー・環境問題に関する意識の高まりから、近年急速に需要が伸びている太陽電池用原料としてのシリコンの場合は、太陽電池として要求される性能を発揮するために要求される純度が6N程度であり、これまで太陽電池用原料として使用されてきた電子デバイス用シリコンの規格外品は、純度の観点からすれば、太陽電池用原料としては過剰な品質である。

これまでは、電子デバイス用規格外品の発生量が太陽電池の需要に勝っていたが、近い将来、太陽電池の需要が電子デバイス用規格外品の発生量を上回るのは確実視されており、太陽電池用原料としてのシリコンの安価な製造技術の確立が強く求められている。その手段として、前述した純度98%程度の金属シリコンを酸化還元反応や凝固偏析を利用した冶金学的手法により精製する手法が、近年注目されている。

太陽電池として使用するシリコン中の不純物のうち、その含有量を最も厳格に制御されるべきは、シリコンの導電型を決定する元素であり、代表的なものとしては、リンおよびボロンである。ところが、これらの元素の偏析係数は、それぞれ0.35、0.8程度と非常に大きいため、前述した一方向凝固法に代表され

る凝固偏析を利用した精製方法はほとんど効果がないことが知られている。

リンに関しては、蒸気圧が高い特性を利用して、たとえば特許第 2 9 0 5 3 5 3 号公報に開示されているような、熔融シリコンを減圧下で保持してリンを気相中に放出する方法がある。一方、ボロンに関しては、特許第 3 2 0 5 3 5 2 号公報に開示されているような、アルゴンまたは、アルゴンに水素を添加したガスに水蒸気ガス、さらにはシリカ粉末を含んだ混合ガスのプラズマを、熔融シリコン表面に照射する方法や、米国特許 5 9 7 2 1 0 7 号公報に開示されているような、水素と酸素を燃焼させ、かつシリカ粉末を投入するトーチを熔融シリコンに浸漬する方法がある。

また、特開 2 0 0 1 - 5 8 8 1 1 号公報には、回転する翼車やローレンツ力を用いてシリコンの溶湯を攪拌しつつ、水蒸気を含むアルゴンなどの処理ガスを吹き込む方法が開示されている。さらには、特許第 2 8 5 1 2 5 7 号公報に開示されているような、熔融シリコン中にスラグを連続的に投入する方法がある。いずれの方法も原理としては、酸化反応によりボロンを酸化物の形態として熔融シリコンから除去するものである。

冶金学的手法によるシリコンの精製方法には上述したようなものが挙げられるが、いずれもコストの問題から商業的に成立していないのが現状である。ボロン除去を一例にとると、特許第 3 2 0 5 3 5 2 号公報に開示されているプラズマを熔融シリコン表面に照射する方法や、米国特許 5 9 7 2 1 0 7 号公報に開示されているトーチを熔融シリコンに浸漬する方法は、反応部位が局所的なものになってしまうために、得られるスループットに制限があることと、装置自体が高額なものになってしまう問題がある。

特許第 2 8 5 1 2 5 7 号公報に開示されている熔融シリコン中に、 CaO および SiO_2 を主成分とするスラグを投入する方法は、シリコン中のボロン量に対するスラグ中に取込まれるボロン量の比、いわゆる分配係数が 2 ~ 3 程度であり、元々ボロンを 1 0 p p m ~ 5 0 p p m 程度含有している金属シリコンを原料とした場合、ボロン濃度を太陽電池用として要求される 0 . 3 p p m 程度とするためには、シリコン量の数倍ものスラグを必要とすることとなり、商業目的としては現実的なものではない。

特開 2001-58811 号公報に開示されている、回転する翼車やローレンツ力を用いてシリコンの溶湯を攪拌しつつ、水蒸気を含むアルゴンなどの処理ガスを吹き込む方法は、装置が簡便であるため、装置コストの低減に期待が持てるが、反応速度が飛躍的に向上したものではなく、未だ商業化への見通しは立っていない。

発明の開示

本発明の主要な目的は、シリコンなどの金属が含有する不純物元素を非常に効率よく、かつ安価なプロセスで精製する方法を提供することにある。かかる目的を達成するため、本発明のシリコンの精製方法は、不純物を含有するシリコンおよびスラグを熔融状態に保持し、攪拌することを特徴とする。

本発明においては、処理ガスを熔融シリコン中に吹き込む態様が好ましく、熔融シリコンと、熔融スラグと、処理ガスとが混合されるように攪拌する態様が好適である。また、熔融シリコン中に浸漬させた攪拌部を回転させる態様、さらには、攪拌部に処理ガス吹出口が設けられ、処理ガス吹出口から処理ガスを熔融シリコン中に吹き込む態様がより好ましい。

本発明において、不純物はボロンまたは炭素のいずれか 1 つを含んでいてもよく、処理ガス中には水蒸気が含まれていてもよい。また、スラグは、 SiO_2 を 45 質量%以上含むものが好ましく、熔融スラグを精製処理中に添加する態様、または主として SiO_2 からなる固形物を精製処理中に添加する態様が好ましい。

本発明のシリコン精製用スラグは、 SiO_2 を 45 質量%以上含むことを特徴とし、アルカリ金属系酸化物を含むものが好適である。また、アルカリ金属の炭酸塩と、アルカリ金属の炭酸水素塩と、アルカリ金属の珪酸塩とからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含むものが好ましい。本発明のシリコンは、このスラグにより精製されたものであり、上述の精製方法により製造されたことを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の精製方法の実施に用いられる装置の概念図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態を、熔融シリコンからボロンを除去する方法について説明する。しかしながら、本発明の効果は、酸化反応の促進であることから、除去される不純物元素はボロンに限定されるものではない。酸化反応により除去される不純物元素のうち代表的なものとしては、炭素も挙げられる。

本発明の効果を明確に示すため、純度 11N の半導体級シリコン中に、ボロンを 65 ppm 含有しているスクラップシリコンを、重量比でおよそ 8 : 1 で混合した。その結果、ボロンを約 7 ppm 含有するシリコンが得られ、これを精製対象である原料シリコンとした。

なお、原料シリコンとしては、半導体級シリコンとボロン含有スクラップシリコンの混合物を用いたが、ボロン以外の元素を含有している原料、たとえば工業的によく利用されている純度 98 % 程度の金属シリコンであっても、本発明の効果を実現することは言うまでもない。

原料シリコンのほかに、酸化ケイ素 (SiO_2) と酸化カルシウム (CaO) とを混合したものを、スラグ材料として、同時に精製炉である坩堝に装入する。たとえば、Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy (Nobuo Sano et al., ACADEMIC PRESS, p109, 1997) に記載の SiO_2 - CaO の 2 元系状態図からわかるように、シリコンの融点 1414℃ よりわずかに高い 1460℃ 以上で、酸化ケイ素と酸化カルシウムとの混合物であるスラグを熔融状態にできる。

粉末の酸化ケイ素が酸化剤として有用であることは、たとえば、前述の特許第 3205352 号公報や米国特許 5972107 号公報に開示されている。しかし、粉末の酸化ケイ素は、熔融シリコンとの濡れ性が悪く、多量に導入することができないため、精製処理速度が制限されてしまう。そこで、酸化ケイ素は、粉末ではなく熔融スラグとして添加することにより、精製処理に必要となる酸化剤を多量に導入することが可能となる。

熔融スラグが熔融シリコン中に分散されるように攪拌することで、熔融スラグの消費量を抑制しつつ、酸化剤としての機能を十分に引出し、ボロン除去速度を飛躍的に増大するに至った。ただし、スラグ全量が熔融している必要はなく、そ

の一部が固体状態であってもほぼ同様の効果が得られる。

なお、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系溶融スラグとして、たとえば、前述の特許第2851257号公報に開示されている CaO を主たる成分とするスラグを使用した場合は、酸化剤としての機能が弱いため、必要なスラグ消費量が増大する。したがって、強い酸化剤としての機能を有する酸化ケイ素を主たる成分とするスラグ、具体的には酸化ケイ素を45質量%以上含むスラグを使用する方が、シリコン精製用スラグとして、より好ましい。また、酸化ケイ素を60質量%以上含むスラグが特に好ましい。

本発明におけるスラグ材料の配合量は、スラグ材料の成分および原料シリコンにおける不純物などによっても異なるが、一般には、原料シリコンに対して、スラグ材料を5質量%～50質量%配合することが好ましく、10質量%～30質量%配合することがより好ましい。

ところで、後で比較例2に示すが、電磁誘導加熱によりシリコンとスラグとを完全に溶融させた後、通常のカス吹き込み法により処理ガスを吹き込んだところ、溶融シリコンは攪拌されるものの、溶融スラグは坩堝底部に沈降したままであり、ボロン除去速度も十分なものではなかった。この事実は、通常のカス吹き込みでは、溶融シリコン中に溶融スラグを分散することが困難であることを意味する。

$\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系溶融スラグの粘度は $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度であり、溶融シリコンの粘度 $0.001\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と比較して、圧倒的に大きいことが要因として考えられる。

溶融スラグが、溶融シリコン中に分散する状態を実現する装置の構成の1例を図1に示す。溶解炉1の壁はステンレス製であり、原料シリコンおよびスラグ材料を装入する黒鉛製の坩堝2、電磁誘導加熱装置3、軸5、および軸5の下部に設置された攪拌部6を、溶解炉1の内部に備える。

軸5の上部には、回転駆動機構（図示していない。）が取付けられており、攪拌部6を溶融シリコンに浸漬させつつ、軸5を回転させて、溶融シリコンに速い流れを生じさせ、溶融シリコンと溶融スラグとの接触部で発生する大きな剪断力により、粘度の高い溶融スラグを微細化して、溶融シリコン中に分散させることを可能としている。なお、攪拌部6は、翼車形状をしているが、溶融スラグを分

散できるものであれば、形状は限定されるものではない。

軸 5 が溶解炉 1 の壁を貫通する部分には、溶解炉 1 の内部の密閉性を確保するとともに、軸 5 を回転可能とするために、シール機構を設けている。軸 5 の上端には、処理時に攪拌部 6 を坩堝 2 内の熔融シリコンに浸漬させ、処理前後に攪拌部 6 を熔融シリコンから離脱するための昇降機構（図示していない。）を備えている。

軸 5 は、その内部に処理ガス導入通路 4 を備えている。また、攪拌部 6 は、処理ガス導入通路 4 と連通した処理ガス吹出口 7 を備えている。なお、軸 5 には、処理ガス導入通路 4、攪拌部 6 には処理ガス吹出口 7 が備わっているが、これらを同時に備える必要はなく、軸 5 および攪拌部 6 と、処理ガス導入機構などとを別々に備えていてもよい。

軸 5 の回転とともに、水蒸気を含む処理ガスを熔融シリコン中に吹き込むことで、ボロン除去速度をより増大できる。処理ガス中の水蒸気量は、簡便な加湿装置を用いて制御できる。たとえば、ガス露点を代表的には $20^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ とすることにより、体積比でおよそ $2\% \sim 70\%$ の範囲内で、水蒸気量を容易に制御できる。この処理ガス中には、水素ガスを適宜添加してもよい。

処理ガスは、水蒸気含有ガスに限定されることはなく、たとえば、酸素ガスであってよいのはもちろん、一酸化炭素ガスなどの酸素を含むガスであってもよい。さらに、広義の酸化反応を考えれば、塩化水素などのハロゲン系ガスなどであっても、同様の効果が期待される。また、キャリアガスは、シリコンとの反応性が小さいガス、たとえば、アルゴンなどの不活性ガスが特に好ましく、窒素なども使用できる。

つぎに、ボロンの除去処理を行なう手順について説明する。溶解炉 1 の内部をアルゴンなどの不活性ガス雰囲気として、電磁誘導加熱装置 3 により坩堝 2 を加熱することで、坩堝 2 からの伝熱により、原料シリコンおよびスラグの温度が上昇し、ついには熔融する。そのようにしてできた融液を、所定の処理温度に保持する。この段階では、熔融シリコンと熔融スラグは完全に分離している。この際、処理前のボロン含有量を測定するため、熔融スラグが混入しないように、熔融シリコン数 g を採取しておく。

5 処理ガスを、処理ガス導入通路4を通じて、攪拌部6の処理ガス吹出口7から噴出しつつ、昇降機構により、軸5を下降させ、攪拌部6を熔融シリコンに浸漬させる。この際、処理ガス導入圧力は1気圧より大きく、たとえば、0.15～0.3MPaの範囲とすることで、粘度の高い熔融スラグが混合した場合でも処理ガスの噴出を安定して継続できる。

10 熔融シリコンの下方、好ましくは熔融スラグと熔融シリコンとの界面付近へ攪拌部6を下降させた後、回転駆動機構により軸5を回転させる。軸5の回転により、処理ガス吹出口7から噴出される処理ガスの気泡および熔融スラグが微細化され、かつ分散される。また、処理ガス、熔融スラグ、および熔融シリコンの3相が非常に効率よく混合されることとなり、各相間の接触面積が著しく増大する。そのような状態となると、処理ガス中の水蒸気、および熔融スラグから供給される酸素により、熔融シリコン中のボロンの酸化反応が著しく促進される。

15 熔融スラグへ取込まれた B_2O_3 などのボロン酸化物が、処理ガス中の水蒸気と反応することにより、たとえば、 HBO_2 といったボロン含有ガスとして反応系外へ放出され、精製処理が継続できたものと考えられる。

20 酸化反応が著しく促進されるため、酸化剤として機能するスラグ中の酸化ケイ素の消費も促進される。したがって、精製処理中に酸化ケイ素を主たる成分とする熔融スラグ、または酸化ケイ素を主たる成分とする粉末を添加することは、精製処理に要する時間を短縮するために有効である。前述の特許第2851257号公報に開示されている手法も、精製処理中にスラグを添加する方法であるが、本発明の方法は、処理時間が著しく短縮されるので、精製処理に必要なスラグ量は格段に抑制できる。

25 なお、本発明の効果の発現は、 SiO_2-CaO の2元系スラグに限定されるものでないことは言うまでもない。たとえば、融点や粘度を調整するなど、種々の目的を達成するために、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化バリウム(BaO)、フッ化カルシウム(CaF_2)など、鉄鋼などの精錬分野で一般的に用いられている添加剤を適宜添加してもよい。本発明においては、スラグの酸化剤としての効果を大きく損なうことなく、融点または粘度を低減することが好ましい。

そのためには、酸化カルシウムの一部または全部を、酸化リチウムまたは酸化ナトリウム (Na_2O) などのアルカリ金属系酸化物に置き換えることが好ましい。アルカリ金属系酸化物の好ましい添加量は、スラグに対して1質量%~20質量%であり、3質量%~10質量%がより好ましい。1質量%より少ないと、
5 融点または粘度を十分に低減することが難しい。一方、20質量%より多いと、スラグの酸化剤としての効果が不十分になりやすい。

スラグ中にアルカリ金属系酸化物を添加するために、スラグの原材料として、アルカリ金属系酸化物を使用してもよいが、アルカリ金属系酸化物は水と反応して水酸化物に変化すると、強アルカリ性を呈するので、取扱いに注意が必要となる。
10 したがって、スラグの原材料として使用するには、取扱いが容易な物質が望ましい。そのようなスラグの原材料としては、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩または珪酸塩が挙げられる。たとえば、スラグの原材料として、 SiO_2 のほかに、 Li_2CO_3 、 LiHCO_3 または Li_2SiO_4 を添加することで、 SiO_2 を含むスラグに Li_2O を添加したのと同様の効果が得られる。また、 Na_2O
15 を添加する場合には、スラグの原材料として、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 または Na_2SiO_4 を使用することが好ましい。

アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩または珪酸塩の好ましい添加量は、スラグに対して2質量%~60質量%であり、5質量%~30質量%がより好ましい。2質量%より少ないと、融点または粘度を十分に低減することが難しい。一方、
20 60質量%より多いと、スラグの酸化剤としての効果が不十分になりやすい。

所定の時間だけ処理を行なった後、熔融シリコンの表面から十分上方に攪拌部6が位置するまで、昇降機構により軸5を上昇させる。数分間静置し、熔融シリコンと熔融スラグを十分に分離させた後、熔融スラグが混入しないようにして、処理後のボロン含有量を測定するために、熔融シリコンを数g程度取出す。ボロン含有量の測定はICP発光分析法により行なった。
25

本発明のシリコンは、このようなスラグにより精製されたものであり、また、上述の精製方法により製造されたことを特徴とする。太陽電池用として用いられる純度6N程度のシリコンを効率よく、かつ安価に製造することができる。

実施例 1

本実施例では、酸化ケイ素粉末と酸化カルシウム粉末を重量比 65 : 35 で混合したものを、スラグ材料として使用した。つぎに、ボロン濃度を 7 p p m に調整した原料シリコンと、スラグ材料とを、重量比 4 : 1 で配合したもの 1 k g を、
5 坩堝 2 に装入した。つづいて、溶解炉 1 の内部を、1 気圧のアルゴンガス雰囲気とした後、電磁誘導加熱装置 3 により坩堝 2 を加熱することにより、原料シリコンおよびスラグ材料を熔融してから、1550℃に保持した。

熔融スラグは、熔融シリコンに対して比重が大きいので、坩堝 2 の底部に沈殿していた。攪拌部 6 の処理ガス吹出口 7 が、熔融スラグと熔融シリコンとの界面
10 付近に達するまで昇降機構により軸 5 を下降させた。処理ガスを用いずに、軸 5 を 400 r p m で回転させると、坩堝 2 内が攪拌され、熔融スラグが熔融シリコン中に分散した。2 時間の処理を行った後、処理前後のボロン含有量を測定したところ、処理前は 7.0 p p m、処理後は 1.6 p p m であった。

実施例 2

15 アルゴンガスを、攪拌部 6 の処理ガス吹出口 7 から流速 1 L / m i n で吹き出しつつ、軸 5 を 400 r p m で回転させること以外は、実施例 1 と同様の条件で、2 時間の処理を行なった。処理前後のボロン含有量を測定したところ、処理前は 7.4 p p m、処理後は 1.3 p p m であった。

実施例 3

20 アルゴンガス中の水蒸気含有率を 30% とした処理ガスを、攪拌部 6 の処理ガス吹出口 7 から流速 1 L / m i n で吹き出しつつ、軸 5 を 400 r p m で回転させること以外は、実施例 1 と同様の条件で、2 時間の処理を行なった。処理前後のボロン含有量を測定したところ、処理前は 7.4 p p m、処理後は 0.8 p p m であった。

25 実施例 4

ボロン濃度を 7 p p m に調整した原料シリコンと、スラグ材料とを、重量比 9 : 1 で配合し、処理ガスを吹出口 7 から流速 3 L / m i n で吹き出しつつ、軸 5 を 600 r p m で回転させること以外は、実施例 1 と同様にして 2 時間の処理を行なった。処理前後のボロン含有量を測定したところ、処理前は 7.2 p p m、

処理後は0.6 ppmであった。

実施例 5

酸化ケイ素粉末と酸化カルシウム粉末を重量比45 : 55で混合したものを、スラグ材料として使用すること以外は、実施例3と同様にして、2時間の処理を行なった。処理前後のボロン含有量を測定したところ、処理前は7.8 ppm、処理後は1.8 ppmであった。

実施例 6

酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよび酸化リチウムのそれぞれの粉末を、重量比70 : 10 : 10 : 10で混合したものを、スラグ材料として使用すること以外は、実施例3と同様の条件で、2時間の処理を行なった。処理前後のボロン含有量を測定したところ、処理前は7.3 ppm、処理後は0.5 ppmであった。

比較例 1

スラグ材料を入れないこと以外は、実施例3と同様の条件で、2時間の処理を行なった。処理前後のボロン含有量を測定したところ、処理前は7.4 ppm、処理後は4.4 ppmであった。

比較例 2

軸5を回転させず、攪拌しないこと以外は、実施例3と同様の条件で、2時間の処理を行なった。処理前後のボロン含有量を測定したところ、処理前は7.5 ppm、処理後は3.6 ppmであった。

実施例 7

処理開始1時間後に、酸化ケイ素粉末と酸化カルシウム粉末を重量比65 : 35で混合したスラグ材料100 gを、坩堝2中に追加装入すること以外は、実施例4と同様の条件で、2時間の処理を行なった。処理前後のボロン含有量を測定したところ、処理前は7.6 ppm、処理後は0.3 ppmであった。

なお、本発明の適用は、本実施例に限定されるものではなく、たとえば、スラグ材料の添加量、処理ガス流量および軸の回転数などは、処理を行なう原料シリコンの量、あるいは坩堝形状などにより、最適な状態となるよう適宜選択されるべきものである。

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

5

産業上の利用可能性

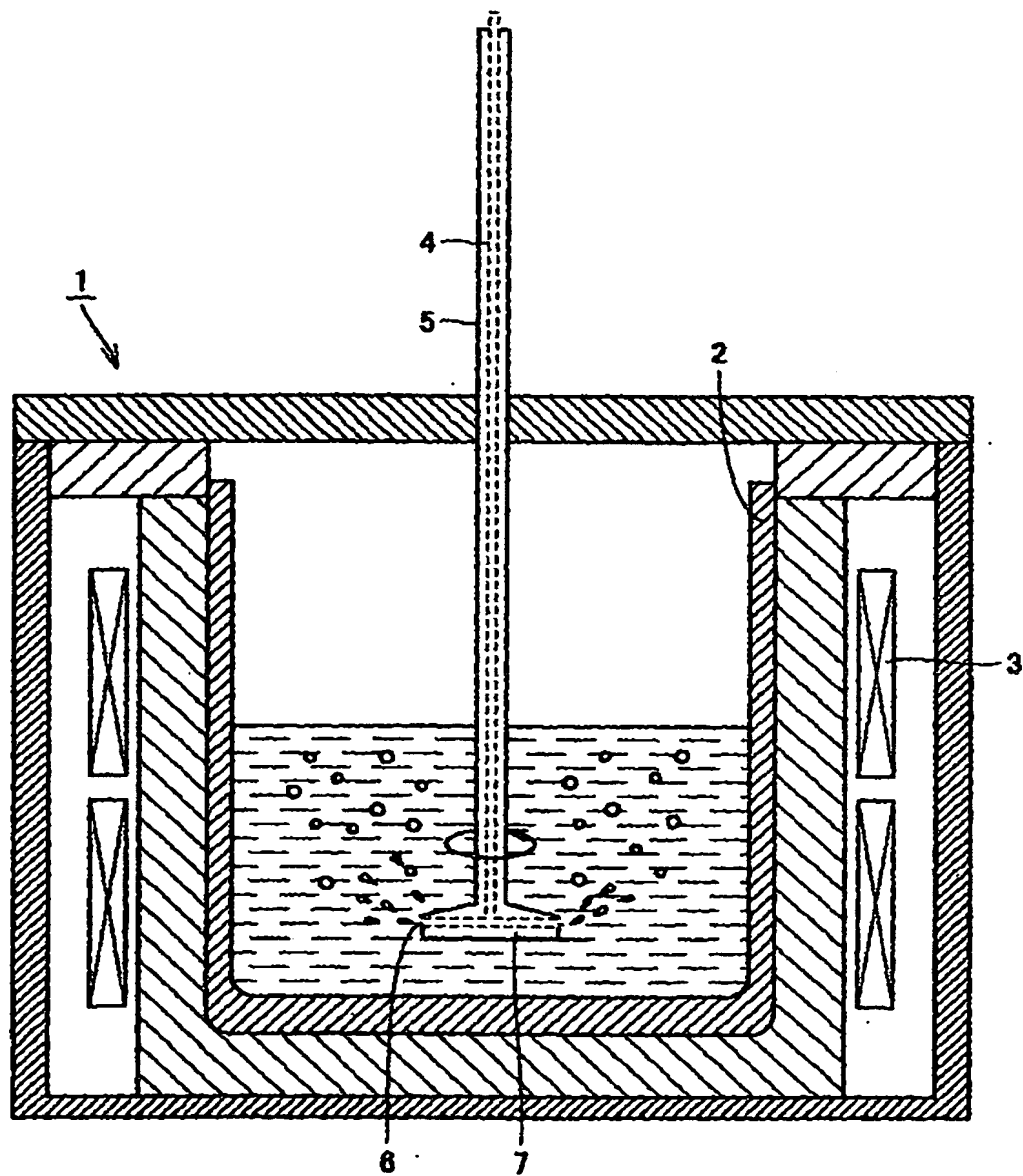
本発明によれば、従来技術と比較して非常に少ない量のスラグを添加することにより、熔融シリコンからボロンを除去する能力が飛躍的に向上する。

請求の範囲

1. 不純物を含有するシリコンおよびスラグを熔融状態に保持し、攪拌することを特徴とするシリコンの精製方法。
- 5 2. 処理ガスを熔融シリコン中に吹き込むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のシリコンの精製方法。
3. 熔融シリコンと、熔融スラグと、処理ガスとが混合されるように攪拌する請求の範囲第2項に記載のシリコンの精製方法。
4. 前記処理ガス中に水蒸気が含まれている請求の範囲第2項に記載のシリ
10 ンの精製方法。
5. 熔融シリコン中に浸漬させた攪拌部(6)を回転させる請求の範囲第1項に記載のシリコンの精製方法。
6. 前記攪拌部(6)に処理ガス吹出口(7)が設けられており、該処理ガス吹出口(7)から処理ガスを熔融シリコン中に吹き込む請求の範囲第5項に記載
15 のシリコンの精製方法。
7. 前記不純物は、ボロンまたは炭素のいずれか1つを含む請求の範囲第1項に記載のシリコンの精製方法。
8. 前記スラグは、 SiO_2 を45質量%以上含む請求の範囲第1項に記載のシリコンの精製方法。
- 20 9. 前記熔融スラグを精製処理中に添加する請求の範囲第1項に記載のシリコンの精製方法。
10. 主として SiO_2 からなる固形物を精製処理中に添加する請求の範囲第1項に記載のシリコンの精製方法。
11. SiO_2 を45質量%以上含むシリコン精製用スラグ。
- 25 12. アルカリ金属系酸化物を含む請求の範囲第11項に記載のシリコン精製用スラグ。
13. アルカリ金属の炭酸塩と、アルカリ金属の炭酸水素塩と、アルカリ金属の珪酸塩とからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む請求の範囲第11項に記載のシリコン精製用スラグ。

14. 請求の範囲第1項に記載の方法により精製されたシリコン。
15. 請求の範囲第11項に記載のシリコン精製用スラグを用いて精製されたシリコン。

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C01B33/037

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C01B33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-206420 A (Showa Aluminum Corp.), 08 August, 1995 (08.08.95), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 7-11, 14, 15 5, 6, 12, 13
X Y	JP 4-37602 A (Kawasaki Steel Corp.), 07 February, 1992 (07.02.92), Full text (Family: none)	1-4, 7-9, 11, 14, 15 5, 6, 12, 13
X Y	GB 2116956 A (SKW TROSTBERG AG), 05 October, 1983 (05.10.83), Full text & JP 58-130114 A Full text & DE 3201312 A1 & FR 2519961 A & SE 8207238 A & IT 115440 A	1, 7, 8, 11-15 2-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 April, 2003 (16.04.03)Date of mailing of the international search report
30 April, 2003 (30.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01083

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4151264 A (WACKER-CHEMIE GMBH), 24 April, 1979 (24.04.79), Full text	1, 7, 8, 11, 12, 14, 15
Y	& JP 53-100916 A Full text & SE 7801661 A & DE 2706175 A1 & FR 2380222 A & GB 1545745 A	2-6, 9, 10, 13
X	US 4534791 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH), 13 August, 1985 (13.08.85), Full text & JP 60-60914 A Full text & DE 3331046 A1 & EP 141125 A2 & ZA 8403395 A	11-15
X	US 5788945 A (ELKEM ASA), 04 August, 1998 (04.08.98), Full text	1, 7-11, 14, 15 2-6, 12, 13
Y	& JP 8-73209 A Full text & NO 943227 A & EP 699625 A1 & DE 69508498 A1	
Y	JP 2001-58811 A (Showa Aluminum Corp.), 06 March, 2001 (06.03.01), Full text (Family: none)	2-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01083

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-10, 14 are directed to a method for purifying silicon by using a slag and silicon thus purified.

Claims 11-13, 15 are directed to a slag for purifying silicon having a specific composition and silicon purified by using the slag.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.' C01B33/037

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.' C01B33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-206420 A (昭和アルミニウム株式会社) 1995. 08. 08, 全文参照 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7-11, 14, 15
Y		5, 6, 12, 13
X	JP 4-37602 A (川崎製鉄株式会社) 1992. 02. 07, 全文参照 (ファミリーなし)	1-4, 7-9, 11, 14, 15
Y		5, 6, 12, 13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 04. 03

国際調査報告の発送日

30.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	GB 2116956 A (SKW TROSTBERG AG) 1983. 10. 05 , 全文参照 & JP 58-130114 A 全文参照 & DE 3201312 A1 & FR 2519961 A & SE 820723 8 A & IT 1154400 A	1, 7, 8, 11-15 2-6
X Y	US 4151264 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 1979. 04. 24 , 全文参照 & JP 53-100916 A 全文参照 & SE 7801661 A & DE 2706175 A1 & FR 238 0222 A & GB 1545745 A	1, 7, 8, 11, 12, 14, 15 2-6, 9, 10, 13
X	US 4534791 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 1985. 08. 13 , 全文参照 & JP 60-60914 A 全文参照 & DE 3331046 A1 & EP 141125 A2 & ZA 84033 95 A	11-15
X Y	US 5788945 A (ELKEM ASA) 1998. 08. 04 , 全文参照 & JP 8-73209 A 全文参照 & NO 943227 A & EP 699625 A1 & DE 69508498 A1	1, 7-11, 14, 15 2-6, 12, 13
Y	JP 2001-58811 A (昭和アルミニウム株式会社), 2001. 03. 06, 全文参照 (ファミリーなし)	2-6

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-10, 14は、スラグを用いてシリコンを精製する方法、およびそのようにして精製されたシリコンに関するものである。

請求の範囲11-13, 15は特定の組成を有するシリコン精製用スラグ、およびそのスラグを用いて精製されたシリコンに関するものである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。